

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-40023
(P2001-40023A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001. 2. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	2 H 1 1 3
B 4 1 M 3/14		B 4 1 M 3/14	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 4 J 0 2 7
8/30		8/30	4 J 1 0 0
220/06		220/06	4 L 0 5 5
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平11-219541	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社
(22) 出願日	平成11年8月3日 (1999. 8. 3)	(72) 発明者	塩田 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(73) 発明者	北條 美貴子 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(74) 代理人	10011659 弁理士 金山 聡
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物、凹凸パターン形成物及び偽造防止用紙

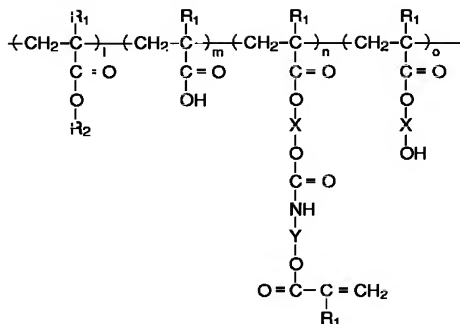
(57) 【要約】

【課題】 優れた強度、耐熱性、耐擦傷性、耐薬品性、基材に対する密着性を有する被膜が形成可能で、且つ被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追従性をも有する回折格子やレリーフホログラム等を形成できる光硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 光硬化性樹脂組成物の被膜形成成分として特定のウレタン変性アクリル系樹脂と、親水性モノマーと離型剤を使用することによって、上記の課題を解決することができる。例えば、上記の光硬化性樹脂組成物を光輝性スレッドとして使用する場合、該光輝性スレッドを基紙の一方の面に抄き込む際に必須な水分を、光硬化性樹脂組成物が吸収することにより、製紙工程の際にかかる応力に対応して、光輝性スレッドが伸びることにより、基紙に密着し、屈曲性や伸縮に対する追従性が優れたものが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式で表されるウレタン変性アクリル系樹脂と、親水性モノマーと離型剤を含有すること



を特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【化1】

(式中5個のR₁は夫々互いに独立して水素原子又はメチル基を表し、R₂はC₁～C₁₆の炭化水素基を表し、X及びYは直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。1とmとoの合計を100とした場合に、1は20～90、mは0～50、nは10～80、oは0～20の整数である。)

【請求項2】 請求項1に記載する光硬化性樹脂組成物を、基材の少なくとも一方の面に塗布及び乾燥して光硬化性樹脂層を形成した凹凸パターンの形成物において、該光硬化性樹脂層の表面をエンボス加工した後、該樹脂層に露光して樹脂層を硬化させることを特徴とする凹凸パターンの形成物。

【請求項3】 前記の露光を紫外線又は電子線で行うことを特徴とする請求項2に記載する凹凸パターンの形成物。

【請求項4】 前記の凹凸パターンが回折格子又はレリーフ型ホログラムであることを特徴とする請求項2または3に記載する凹凸パターンの形成物。

【請求項5】 請求項2～4の何れかの1項に記載する凹凸パターンの形成物を光輝性スレッドとして、紙に抄き込んだことを特徴とする偽造防止用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化性樹脂組成物及び凹凸パターンの形成物に関し、さらに詳しくは耐熱性及び柔軟性等を同時に有する被膜形成が可能である光硬化性樹脂組成物及び回折格子又はレリーフホログラム等の凹凸パターンの形成物に関し、また該回折格子又はレリーフホログラムを光輝性スレッドとして紙に抄き込んだタイプの偽造防止用紙に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より偽造防止用紙として、例えば、表面に細かい点や細い線の印刷により偽造防止用印刷図

柄(地模様)を表わし、薄くコピーした場合には点や線がはっきりと写らず、濃くコピーした場合には点がつぶれて線や字になったり、線がつぶれて太くなったりするようにしたものがある。このような方法では偽造防止は困難になってきている。

【0003】そこで、この問題を解決するために、例えば、光輝性スレッドを基紙の一方の面に抄き込んだもの(特開平7-56377号)が偽造防止用紙として提案されている。これは、カラーコピーした場合でも、光輝性スレッドに対応する箇所で金属色が出ないことを利用して偽造を防止しようとしたものである。

【0004】

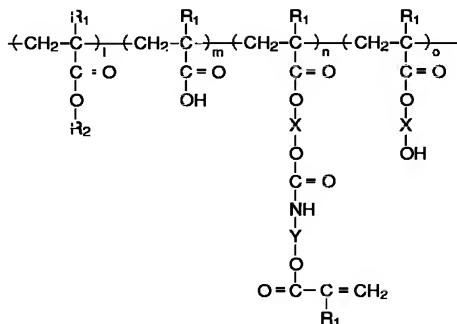
【発明が解決しようとする課題】更に回折格子やレリーフホログラムは従来、各種のカードや証券等の装飾や偽造防止の目的に使用されているが、その用途の拡大とともに紙への抄き込みも行われることが出来、更に優れた強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性が要求されることにも、被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追従性が要求されるようになった。特に従来の光硬化性塗料からなる回折格子やレリーフホログラムの場合には、使用している樹脂が光硬化によって柔軟性を失い、その結果として被貼着物の屈曲や伸縮によって回折格子やレリーフホログラムとしての機能を喪失するものであった。

【0005】本出願人の発明者は、これらの問題点を解決するために、特開昭61-156273号公報や特公平5-4502号公報に開示したような材料系を用いて、優れた強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性を有する被膜が形成可能で、且つ被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追従性をも有する回折格子やレリーフホログラム等を形成することができる光硬化性樹脂組成物を提供することに成功した。

【0006】本発明の目的は、優れた強度、耐熱性、耐

擦傷性、耐薬品性、基材に対する密着性を有する被膜が形成可能で、且つ被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追従性をも有する回折格子やレリーフホログラム等を形成することができる光硬化性樹脂組成物を提供することである。

【0007】



(式中5個の R_1 は夫々互いに独立して水素原子又はメチル基を表し、 R_2 は $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{16}$ の炭化水素基を表し、 X 及び Y は直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。1とmとoの合計を100とした場合に、1は20～90、mは0～50、nは10～80、oは0～20の整数である。)

【0008】即ち、本発明は、例えば、光輝性スレッドを基紙の一方の面に抄き込む際に必要な水分を、光硬化性樹脂組成物が吸収することにより、製紙工程の際にかかる応力に対応して、光輝性スレッドが伸びることにより、基紙に密着し、屈曲性や伸縮に対する追従性が優れたものが得られる。また、本発明によれば、光硬化性樹脂組成物の被膜形成成分として、優れた強度、耐熱性、耐擦傷性、耐薬品性、基材に対する密着性を有する被膜が形成可能で、且つ被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追従性をも有する回折格子やレリーフホログラム等を形成することができる光硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【0009】

【発明の実施の態様】次に、好ましい発明の実施の形態を挙げて、本発明を更に詳しく説明する。本発明で使用するウレタン変性アクリル系樹脂は、例えば、好ましい1例として、メタクリル酸メチル20～90モルとメタクリル酸0～50モルと2-ヒドロキシエチルメタクリレート10～80モルとを共重合して得られるアクリル共重合体であって、該共重合体中に存在している水酸基にメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(2-イソシアネートエチルメタクリレート)を反応させて得られる樹脂である。

【0010】従って、上記メタクリロイルオキシエチル

【課題を解決するための手段】これらの問題を解決するために、本発明は、下記構造式で表されるウレタン変性アクリル系樹脂と、親水性モノマーと離型剤を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物を完成させた。

【化2】

イソシアネートが共重合体中に存在している全ての水酸基に反応している必要はなく、共重合体中の2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位の水酸基の少なくとも10モル%以上、好ましくは50モル%以上がメタクリロイルオキシエチルイソシアネートと反応していればよい。上記の2-ヒドロキシエチルメタクリレートに代えて又は併用して、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の水酸基を有するモノマーも使用することができる。

【0011】以上の如く、水酸基含有アクリル系樹脂中に存在している水酸基を利用して、分子中に多数のメタクリロイル基を導入したウレタン変性アクリル系樹脂を主成分とする樹脂組成物によって、例えば、回折格子等を形成する場合には、硬化手段として紫外線や電子線等の電離放射線が使用でき、しかも高架橋密度でありながら柔軟性及び耐熱性等に優れた回折格子等を形成することができる。

【0012】上記のウレタン変性アクリル系樹脂は、前記共重合体を溶解可能な溶剤、例えば、トルエン、ケトン、セロソルブアセテート、ジメチルスルフォキシド等の溶媒に溶解させ、この溶液を攪拌しながら、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下及び反応させることにより、イソシアネート基がアクリル系樹脂の水酸基と反応してウレタン結合を生じ、該ウレタン結合を介して樹脂中にメタクリロイル基を導入することができる。この際使用するメタクリロイルオキシエチルイソ

シアネートの使用量は、アクリル系樹脂の水酸基とイソシアネート基との比率で水酸基1モル当たりイソシアネート基0.1～5モル、好ましくは0.5～3モルの範囲になる量である。尚、上記樹脂中の水酸基よりも当量以上のメタクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用する場合には、該メタクリロイルオキシエチルイソシアネートは樹脂中のカルボキシル基とも反応して $-CO-NH-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-$ の連結を生じることあり得る。

【0013】以上の例は、前記構造式において、全ての R_1 及び R_2 がメチル基であり、X及びYがエチレン基である場合であるが、本発明は、これらに限定されず、5個の R_1 は夫々独立して水素原子又はメチル基であってもよく、更に R_2 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -又は i -s-o-pロピル基、 n -、 i -s-o-又は t -e-r-tブチル基、置換又は未置換のフェニル基、置換又は未置換のベンジル基等が挙げられ、X及びYの具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ジエチレン基、ジプロピレン基等が挙げられる。このようにして得られる本発明で使用するウレタン変性アクリル系樹脂は全体の分子量としては、ポリスチレン換算分子量で1万～20万、更に2～4万であることがより好ましい。

【0014】体積ホログラム層は、支持体フィルム上に体積ホログラム記録材料を塗布した後、物体からの光の波面に相当する干渉縞が透過率変調、屈曲率変調の形で層内に記録されたもので、複製に際しては、体積ホログラム原反を密着させて露光現像することにより容易に作成できる。記録材料としては、銀塩材料、重クロム酸ゼラチン乳剤、光硬化性樹脂、光架橋性樹脂等公知の体積ホログラム記録材料が挙げられる。この体積ホログラム層の厚みとしては、0.1 μ m～50 μ m、好ましくは5～20 μ mである。

【0015】次に本発明で使用するウレタン変性アクリル系樹脂の製造例を示す。製造例冷却器、滴下ポート及び温度計付の2リットルの四つ口フラスコに、トルエン40g及びメチルエチルケトン(MEK)40gをアゾ系の開始剤とともに仕込み、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)22.4g、メチルメタクリレート(MMA)70.0g、トルエン20g、及びMEK20gの混合液を滴下ポートを経て、約2時間かけて滴下させながら100～110℃の温度下で8時間反応させた後、室温まで冷却した。これに、2-イソシアネートエチルメタクリレート(昭和電工製、カレンSMOI)27.8g、トルエン20g及びMEK20gの混合液を加えて、ラウリン酸ジブチル錫を触媒として付加反応させた。

【0016】反応生成物のIR分析により2200 cm^{-1} の吸収ピークの消失を確認し反応を終了した。得られた樹脂溶液の固形分は41.0%、粘度は130mPa(30℃)、分子量はポリスチレン換算で35000、

C=C結合導入量は13.8モル%であつた。

【0017】本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記のウレタン変性アクリル系樹脂を被膜形成成分の主成分として、親水性モノマー、離型剤、ウレタンアクリレートとともに適当な有機溶剤に溶解してなることを特徴とする。使用する有機溶剤としては、上記したようなウレタン変性アクリル系樹脂を溶解する有機溶剤であれば何れでもよいが、塗工性や乾燥性を考慮すると、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系有機溶剤等が挙げられ、特にこれらの溶剤からなる混合系溶剤が好ましく使用される。上記組成物における前記ウレタン変性アクリル系樹脂の固形分濃度は特に限定されないが、一般的には重量基準で約1～50重量%の範囲が好ましい。

【0018】本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記ウレタン変性アクリル系樹脂に加えて、離型剤を含有する。本発明で用いられる離型剤としては従来公知の離型剤、例えば、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロン(登録商標)パウダー等の固形ワックス、弗素系、リン酸エステル系の界面活性剤、シリコン等が何れも使用可能である。特に好ましい離型剤は変性シリコンであり、具体的には、

- 1) 変性シリコンオイル側鎖型、
- 2) 変性シリコンオイル両末端型、
- 3) 変性シリコンオイル片末端型、
- 4) 変性シリコンオイル側鎖両末端型、
- 5) トリメチルシロキシケイ酸を含有するメチルポリシロキサン(シリコーンレジンと呼ぶ)、
- 6) シリコーングラフトアクリル樹脂、及び
- 7) メチルフェニルシリコンオイル等が挙げられる。

【0019】変性シリコンオイルは、反応性シリコンオイルと非反応性シリコンオイルとに分けられる。反応性シリコンオイルとしては、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル基変性、カルビノール変性、メタクリル変性、メルカプト変性、フェノール変性、片末端反応性、異種官能基変性等が挙げられる。非反応性シリコンオイルとしては、ポリエーテル変性、メチルステリル変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、親水性特殊変性、高級アルコキシ変性、高級脂肪酸変性、フッ素変性等が挙げられる。

【0020】上記シリコンオイルの中でも、被膜形成成分と反応性である基を有する種類の反応性シリコンオイルは、樹脂層の硬化とともに樹脂に反応して結合するので、後に凹凸パターンが形成された樹脂層の表面にブリードアウトすることがなく、特徴的な性能を付与することができる。特に、蒸着工程での蒸着層との密着性向上には有効である。

【0021】本発明では、本発明の光硬化性樹脂組成物

(塗料)を、例えば、ポリエステルフィルム等の基材上に塗工して光硬化性樹脂層を形成し、この光硬化性樹脂層に各種凹凸パターンを付与した後、紫外線や電子線を露光し、核樹脂層を硬化させ、その後形成された凹凸パターン面に金属蒸着や屈折率の異なる層を積層し、回折格子やレリーフホログラム等とすることができる。

【0022】従って、組成物のフィルムへのコーティング(塗工及び乾燥)工程と、ホログラム等の複製工程を別工程で実施する場合には、コーティングして形成された塗膜表面にタックがあると、この塗膜を有するフィルムをロール状に直接巻き取る場合にブロッキングを生じて不都合である。塗布及び乾燥時に塗布層の表面側に局在するような溶剤系を用いて塗布及び乾燥することが上記のブロッキング防止には有効であり、又、複製時の反復エンボス性を高めるためにも有効である。又、塗膜の表面にタックがある場合は、離型性フィルムを塗膜表面にラミネートしてからフィルムを巻き取る方法を選択することができる。連続工程で組成物のフィルムへのコーティング(塗工及び乾燥)工程と、ホログラム等の複製工程を行う場合は、上記の制約条件が緩和される。

【0023】本発明では、上記の如き離型剤(特にシリコーン)を樹脂組成物に含有させることによって、例えば、回折格子等をエンボス加工で作製する場合に、回折格子のプレススタンパーと光硬化した樹脂層の剥離性を良好にし、プレススタンパーの汚染を防止し、プレススタンパーを長期間連続して使用することができるようになる(これを反復エンボス性と呼ぶ)。上記離型剤の使用量は、前記ウレタン変性アクリル系樹脂100重量部当たり約0.1〜50重量部の範囲、好ましくは約0.5〜10重量部の範囲で使用する。離型剤の使用量が上記範囲未満では、プレススタンパーと光硬化樹脂層との剥離が不十分であり、プレススタンパーの汚染を防止することが困難である。一方、離型剤の使用量が上記範囲を超えると組成物の塗工時のほじきによる塗膜面の面荒れの問題が生じたり、製品において基材自身及び近接する層、例えば、蒸着層の密着性を阻害したり、転写時に皮膜破壊等(膜強度が弱くなりすぎる)を引き起こす等の点で好ましくない。

【0024】本発明では、以上のように良好な反復エンボス性を確保する為に、離型剤の添加が必要であるが、同時にこの離型剤の存在によって、本発明の樹脂組成物を基材に塗布して皮膜形成する際の密着性、形成された皮膜他の層、例えば、金属薄膜、金属化合物の薄膜、有機又は無機化合物の薄膜、その他の層を積層する際に両者の密着性が低下することがある。密着性改良方法としては、コロナ処理等によって表される密着性向上のための表面処理あるいはプライマー層等の密着改善層を基材等の表面に設けることも可能である。

【0025】更に硬化後に得られる樹脂層の吸水性を調整するために、本発明の光硬化性樹脂組成物に、親水性

モノマーを添加する。前記親水性モノマーとしては、分子内に $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、(ポリ)オキシエチレン等の親水性基を有するビニル化合物、アリル化合物、(メタ)アクリロイル化合物で代表され、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、アクリル酸、コハク酸モノヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリル酸2量体等の単官能親水性モノマー、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の多官能親水性モノマー等が好適に用いられる。

【0026】上記モノマー或いはオリゴマーの使用量は、前記ウレタン変性アクリル系樹脂100重量部当たり約5〜40重量部の範囲、好ましくは約10〜30重量部の範囲で使用する。モノマー或いはオリゴマーの使用量が上記範囲未満では、得られる硬化樹脂層の強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性が十分とはいえず、一方、モノマー或いはオリゴマーの使用量が上記範囲を超えると表面のタックが高くなり、ブロッキングを引き起こしたり、ホログラム等の複製時に版(プレススタンパー)に材料が一部残る(版取られ)ことにより反復エンボス性が低下する等の点で好ましくない。

【0027】本発明において、光硬化性樹脂組成物を紫外線によって硬化させる場合には、該組成物に光増感剤を添加することが必要であり、一方、電子線によって硬化を行なう場合には光増感剤は不要である。光増感剤としては、従来の紫外線硬化型塗料の光増感剤として用いられている各種の光増感剤、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -フェニルベンゾイン等のベンゾイン系化合物；アントラキノン、メチルアントラキノン等のアントラキノン系化合物；ベンジル：ジアセチル；アセトフェノン、ペンゾフェノン等のフェニルケトン化合物；ジフェニルジスルフィド、テトラメチルチウラムスルフィド等のスルフィド化合物； α -クロルメチルナフタリン；アントラセン及びヘキサクロプロタジエン、ペンタクロプロタジエン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。このような光増感剤は前記ウレタン変性アクリル系樹脂1

00重量部当たり約0.5～10重量部の範囲で使用する事が好ましい。

【0028】本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記の各成分に加えて、ハイドロキノン、メーチルハイドロキノン、カテコール、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール類；ベンゾキノン、ジフェニルベンゾキノン等のキノノン類；フェノチアジン類；銅類等の重合防止剤を配合すると貯蔵安定性が向上する。更に、必要に応じて、促進剤、粘度調節剤、界面活性剤、消泡剤、シランカップリング剤等の各種助剤を配合してもよい。又、スチレン・ブタジエンラバー等の高分子体を配合することも可能である。

【0029】次に上記本発明の光硬化性樹脂組成物の用途について幾つかの例を挙げて説明する。前記光硬化性組成物を、金属板、紙、ポリエチレンテレフタレート等の基材に塗布又は含浸し、次いで組成物中に含まれている有機溶剤が飛散する温度、例えば、100～165℃に設定した加熱炉内に0.1～1分間程度導いて乾燥させて光硬化性樹脂層を基材上に形成する。そして、この光硬化性樹脂層に、例えば、プレススタンパーを用いて所望のホログラムレリーフのパターニング（エンボス加工）行ない、次いで紫外線、電子線等を照射して樹脂層を光硬化させる。得られるホログラムは一般的には透過型であるため、反射層を設ける必要がある。反射層としては、光を反射する金属薄膜を用いると不透明タイプのホログラムとなり、透明な物質でホログラム層と屈折率差がある場合は透明タイプとなるがいずれも本発明に使用できる。反射層は、昇華、真空蒸着、スパッタリング、反応性スパッタリング、イオンプレーティング、電気メッキ等の公知の方法で形成可能である。

【0030】不透明タイプのホログラムを形成する金属薄膜としては、例えば、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Au、Ge、Al、Mg、Sb、Pb、Pd、Cd、Bi、Sn、Se、In、Ga、Rb等の金属及びその酸化物、鹽化物等を単独若しくは2種類以上組み合わせ形成される薄膜である。上記金属薄膜の中でもAl、Cr、Ni、Ag、Au等が特に好ましく、その膜厚は1～10,000nm、望ましくは20～200nmの範囲である。

【0031】、透明タイプのホログラムを形成する薄膜は、ホログラム効果を発現できる光透過性のものであれば、いかなる材質のものも使用できる。例えば、ホログラム形成層（光硬化樹脂層）の樹脂と屈折率の異なる透明材料がある。この場合の屈折率はホログラム形成層の樹脂の屈折率より大きくても、小さくてもよいが、屈折率の差は0.1以上が好ましく、より好ましくは0.5以上であり、1.0以上が最適である。又、上記以外では20nm以下の金属性反射膜がある。好適に使用される透明タイプ反射層としては、酸価チタン（TiO₂）、硫化亜鉛（ZnS）、Cu-Al複合金属酸化物等が挙げられる。

物等が挙げられる。

【0032】更に具体的には、ホログラムパターンエンボス加工は、例えば、プレススタンパーを周面に装着した金属ロールとペーパーロールよりなる1対のエンボスロールを使用して通常の方法で、例えば、50～150℃、1.0～5.0kg/cm²の圧力で行う。エンボス加工は片面エンボスで十分であるが、両面エンボスでもよい。エンボスに当たっては、エンボスロールの温度設定が重要であり、エンボス形状を再現する観点からは比較的高温で、比較的高い圧力でエンボスする方が良く、エンボス版への付着を防止するためには全く逆の関係となる。又、有効に作用する熱容量から考えた場合は、複製するフィルムの搬送速度も重要である。樹脂組成物のエンボスロールへの付着を低減するためには、上述した離型剤の選定も重要である。

【0033】又、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いることにより、予めオフセット印刷した基材の表面に光硬化性樹脂組成物を塗布し、乾燥後、光硬化性樹脂をエンボス加工した後に光硬化させてレリーフを形成させて立体的な地図やポスター等を製造することができる。更に、ポリエチレンテレフタレート製の剥離フィルム等の第1の基材上に光硬化性樹脂組成物を塗布し、乾燥後、光硬化性樹脂層上に絵柄を印刷し、次いで印刷面上にホットスタンプ剤を塗布した後、合板、ABSシート、亜鉛板等の第2の基材をホットスタンプ剤面に貼合し、熱転写ロール等により第2の基材上に印刷された樹脂層を転写させ、剥離フィルムを除去し、露出した光硬化性樹脂層を光硬化させることにより、絵柄を基材に転写したフィルムや金属板等が製造できる。

【0034】本発明の光硬化性樹脂組成物の硬化に用いる光としては、高エネルギー電離性放射線及び紫外線が挙げられる。高エネルギー電離性放射線源としては、例えば、コッククロフト型加速器、ハンデグラフ型加速器、リニャークセレーター、ベータトロロン、サイクロトロン等の加速器によって加速された電子線が工業的に最も便利かつ経済的に使用されるが、その他に放射性同位元素や原子炉等から放射されるγ線、X線、α線、中性子線、陽子線等の放射線も使用できる。紫外線源としては、例えば、紫外線蛍光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、炭素アーク灯、太陽灯等が挙げられる。

【0035】上記に説明した光硬化性樹脂組成物を、基材の少なくとも一方の面に塗布及び乾燥して光硬化性樹脂層を形成した凹凸パターンの形成物を光輝性スレッドとして、紙に抄き込んだ偽造防止用紙が好ましく使用できる。すなわち、金属色や干渉色の光輝性を有する細片である光輝性スレッドを、基紙の表面に抄き込んだ用紙であり、この用紙をカラーコピーした場合、光輝性スレッドに対応する箇所の金属色や干渉色が再現できないことを利用して、偽造を防止するものである。

【0036】図2(A)は光輝性スレッドを巻き込んだ偽造防止用紙の一つの実施形態の平面図であり、図2

(B)は図1(A)のa-a線における断面を示している。図2に示すように、基紙9に光輝性スレッド10を巻き込んだタイプの偽造防止用紙8であって、基紙9が光輝性スレッド10を間欠的に露出する複数の表出部11と、各表出部間で光輝性スレッド10を間欠的に覆う被覆部12とを備えている。表出部11は光輝性スレッド10と同幅でもよいが、それより広幅として光輝性スレッド10の両サイドを透かし部13となるようにすることで、抄造時に発生するスレッドの公差(ブレ)を透かしにより吸収することができる。基紙9は、光輝性スレッド10の両端部分が被覆部12として構成されていることが好ましい。光輝性スレッドの端部が露出していると、スレッドの剥離が生じるからである。使用するスレッドの幅は用紙の使用目的により、特に制限されないが、0.2〜5mm程度のものが通常使用される。

【0037】この構成の偽造防止用紙は、多筒式抄紙機の一つの巻き網部上に、スレッドと同じ幅かそれより広

幅の小さな凸部を設け、この凸部の上にスレッドを載せた状態で紙料液を供給することによって製造できる。つまり、このようにすれば、凸部のない位置ではスレッドが紙料液で挟まれるので被覆部が形成され、凸部の位置ではスレッドが紙料液の下面側から露出するので表出部が形成される。上記の構成のようなウィンド付きスレッド用紙においては、光輝性スレッドが表出部において間欠的に露出しているので、コピーした場合でも金属色が再現されないことから偽造を防止できる。また、偽造品かどうかを見るために用紙の端面を確認する必要がなく、しかも、光輝性スレッドが基紙から剥がれてしまうのを防止できる。

【0038】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、例中の部又は%は特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

前記製造例1〜4で得た樹脂溶液を用いて下記5種の本発明の光硬化性樹脂組成物A〜Eを調製した。

組成物A:

製造例1(A P-163)の樹脂溶液(固形分基準)	100部
シリコン: トリメチルシロキシケイ酸含有メチルポリシロキサン	1部
(商品名KF-7312、信越化学工業(株)製)	
多官能モノマー(商品名SR-399、サートマー社製)	10部
モノマー(商品名SR-454、サートマー社製)	10部
光増感剤	5部
(商品名イルガキュア907、チバスペシャルティケミカルズ社製)	

メチルエチルケトン(MEK)で希釈して、組成物の固 【0039】

形分を50%に調整した。

組成物B:

製造例2(A P-163)の樹脂溶液(固形分基準)	100部
シリコン: アミノ変性反応性シリコンオイル(両末端型)	1部
(商品名KF-8012、信越化学工業(株)製)	
多官能モノマー(商品名SR-399、サートマー社製)	10部
吸水性モノマー(TPA-320、日本化薬(株)社製)	15部
光増感剤	
(商品名イルガキュア651、チバスペシャルティケミカルズ社製)	5部

メチルエチルケトン(MEK)で希釈して、組成物の固 【0040】

形分を50%に調整した。

組成物C:

製造例3(A P-164)の樹脂溶液(固形分基準)	100部
シリコンオイル: アミノ変性反応性シリコンオイル(側鎖型)	1部
(商品名KF-860、信越化学工業(株)製)	
多官能モノマー	5部
(商品名NKオリゴU-15HA、新中村化学工業(株)製)	
吸水性モノマー(商品名SR-499、サートマー社製)	15部
光増感剤	5部
(商品名イルガキュア907、チバスペシャルティケミカルズ社製)	

メチルエチルケトン(MEK)で希釈して、組成物の固 【0041】

形分を50%に調整した。

組成物D:

製造例4 (AP-168) の樹脂溶液 (固形分基準)	100部
シリコンオイル: アミノ変性反応性シリコンオイル (片末端型)	1部
(商品名KF-8012、信越化学工業(株)製)	
多官能モノマー (商品名SR-399、サートマー社製)	5部
吸水性モノマー (商品名SR-492、サートマー社製)	20部
光増感剤	5部
(商品名イルガキュア907、チバスペシャルティケミカルズ社製)	

メチルエチルケトン (MEK) で希釈して、組成物の固 【0042】

形分を50%に調整した。

組成物E:

製造例5 (AP-169) の樹脂溶液 (固形分基準)	100部
シリコンオイル: メタクリル変性シリコンオイル	3部
(商品名X-22-164B、信越化学工業(株)製)	
吸水性モノマー (商品名SR502、サートマー社製)	15部
光増感剤	5部
(商品名イルガキュア651、チバスペシャルティケミカルズ社製)	

メチルエチルケトン (MEK) で希釈して、組成物の固
形分を50%に調整した。

【0043】上記の光硬化性樹脂組成物A～Eで使用し
た吸水性モノマーの吸水率を表1に示す。吸水性モノ
マーを被膜として、その厚さを測定し、面積を16cm²

として、水に浸水する前の重量 (M₁) と、24時間、
水に浸水した後の重量 (M₂) の差を単位面積で除した
値と、その差を単位体積で除した値を示す。

【0044】

【表1】

	M ₁ (g)	M ₂ (g)	厚み (μm)	M ₂ - M ₁ / S (mg/cm ²)	M ₂ - M ₁ / V (mg/cm ³)
SR-454	0.3670	0.3737	190	0.475	25.0
TPA-320	0.3811	0.3870	200	0.369	19.4
SR-454	0.3725	0.3801	190	0.694	36.5
SR-492	0.4151	0.4239	215	0.550	28.9
SR-502	0.4180	0.4307	220	0.794	41.8

【0045】(1) ホログラムの複製

ホログラムの複製は、特開昭61-156273号公報
に記載の図1に示した連続複製装置によって行った。

実施例2～6

前記5種の本発明の光硬化性樹脂組成物のそれぞれを50μmの片面易接着処理ポリエチレンテフタレートフィルム (ダイヤホイルT-600、ダイヤホイルヘキスト社製) の易接着処理面上に20m/minの速度でロールコーターで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で2g/m²の複製用感光性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも常温ではべとつかず、巻き取り状態で保管できるものであった。

【0046】複製装置のエンボスローラーには、レーザー光を用いて作ったマスターホログラムから引抜き作成したプレススタンパーが設置されている。尚、樹脂製版にマスターホログラムから複製ホログラムを作製し、これをシリンダー上に貼り付けたものも使用できる。上記で作製した複製用感光性フィルムを給紙側に仕掛け、150℃で加熱プレスして微細な凹凸パターンを形成させた。引き続き、水銀灯より発生した紫外線を照射して光硬化させた。引き続き真空蒸着法によりアルミニウム層をこの上に蒸着して反射型のレリーフホログラムを形成した。

【0047】この表面に、接着剤層 (ニッセツPE-1

18+CK101、日本カーバイド製)をロールコートで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮散させた後、剥離フィルムとしてシリコーン処理PETフィルム(SPO5、東京セロファン紙社製)をラミネートし、乾燥膜厚で25 g/m²の接着剤層を得た。これは、ラベル形態となっており、立体像を写し出す印刷物やディスプレイ等に用いることができる。

【0048】(2) 回折格子の形成

複製装置はホログラム複製で利用した図1(特開昭61-156273号公報)に示したものと同一のものである。実施例7〜11前記5種の本発明の光硬化性樹脂組成物のそれぞれを50μmの片面易接着処理ポリエチレンテフタレートフィルム(ダイアホイルT-600、ダイヤホイルヘキスト社製)の易接着処理面上に20 m/minの速度でロールコーターで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で2 g/m²の複製用感光性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも常温ではべとつかず、巻き取り状態で保管できるものであった。

【0049】複製装置のエンボスローラーには、電子線を用いて描画したマスター回折格子から引続き作成したプレススタンパーが設置されている。尚、樹脂製版にマスター回折格子から複製回折格子を作製し、これをシリンドラ上に貼り付けたものも使用できる。上記で作製した複製用感光性フィルムを給紙側に仕掛け、150℃で加熱プレスして微細な凹凸パターンを形成させた。引き続き、水銀灯より発生した紫外線を照射して光硬化させた。引き続き真空蒸着法によりアルミニウム層をこの上に蒸着して反射型の回折格子を形成した。

【0050】この表面に、接着剤層(ニッセツPE-18+CK101、日本カーバイド製)をロールコートで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮散させた後、剥離フィルムとしてシリコーン処理PETフィルム(SPO5、東京セロファン紙社製)をラミネートし乾燥膜厚で25 g/m²の接着剤層を得た。これは、ラベル形態となっており、立体像を写し出す印刷物やディスプレイ等に用いることができる。

【0051】(3) 転写方式によるホログラム形成

実施例12〜16

25μmのポリエチレンテフタレートフィルム(ルミラーT60、東レ(株)製)に20 m/minの速度で剥離層をグラビアコートで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で1 g/m²の剥離層/PETの層構成からなるフィルムを得た。

【0052】尚、上記における剥離層は、転写箔を転写した後に被転写体の表面に転移して最表面になる層であり、転写層の剥離性や溶切れ性を向上させる目で設けられ、基材フィルムの種類に応じて既知の各種の材料が利用できる。剥離層の材質としては、例えば、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロ

ース樹脂、シリコーン樹脂、塩化ゴム、カゼイン、各種界面活性剤、金属酸化物等の中、1種若しくは2種以上を混合したものが用いられる。特に、剥離層は基材フィルムと転写層との間の剥離力が1〜5 g/インチ(90°剥離)になるように、その材質等を適宜選択して形成するのが好ましい。この剥離層はインキ化し、塗布等の公知の方法によって基材フィルムの表面に形成することができ、その厚みは剥離力、溶切れ等を考慮すると0.1〜2μmの範囲が好ましい。

【0053】前記5種の本発明の光硬化性樹脂組成物のそれぞれを剥離層/PETの層構成からなるフィルムの剥離層上にロールコーターで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で2 g/m²の複製用感光性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも常温ではべとつかず、巻き取り状態で保管できるものであった。

【0054】複製装置のエンボスローラーには、レーザ光を用いて作ったマスターホログラムから引続き作成したプレススタンパーが設置されている。尚、樹脂製版にマスターホログラムから複製ホログラムを作製し、これをシリンドラ上に貼り付けたものも使用できる。上記で作製した複製用感光性フィルムを給紙側に仕掛け、150℃で加熱プレスして微細な凹凸パターンを形成させた。引き続き、水銀灯より発生した紫外線を照射して光硬化させた。引き続き真空蒸着法によりアルミニウム層をこの上に蒸着して反射型のレリーフホログラムを形成した。この表面に、接着剤層をグラビアコートで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で1 g/m²の接着剤層を得た。

【0055】尚、上記における接着剤層としては、感熱性接着性樹脂としては公知のものが使用できる。例えば、ポリイソブレンゴム、ポリイソブレンゴム、スチレンブタジエンゴム等のゴム系、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸プロピル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、ポリ(メタ)アクリル酸2エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル系、ポリイソブチルエーテル等のポリビニルエーテル系、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等のポリ塩化ビニル系、ポリアクリルアミド、ポリメチロールアクリルアミド等のポリアミド系、ポリ塩化ビニル等の塩化ビニル系、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化オレフィン、ポリビニルブチラール、又、その他、酢酸ビニル/アクリル酸オクチル、酢酸ビニル/アクリル酸ブチル、塩化ビニリデン/アクリル酸ブチル等が挙げられる。

【0056】又、塗工するフィルムとしては、転写性と剥離性を有するものであればよく、例えば、2軸延伸されたポリエチレンテフタレート(PET)フィルムが寸法安定性、耐熱性、強靱性等の点から最も好ましい。これ以外に、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレン

フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、セロファン、ポリビニルアルコールフィルム、アセテートフィルム、ナイロンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、エチレン/ビニルアルコール共重合体フィルム、フッ素含有フィルム、各種共押出しフィルム等が使用できる。厚みとしては $5\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ が良い。

【0057】合板の上に前記アクリル系接着剤を面に下にしてフィルム面側から熱ロールにて熱転写を行なった。次いで、剥離フィルムを剥し、水銀灯より発生した紫外線を照射して、表層の樹脂を硬化させた。これは、転写箔の形態になっており、立体像を写し出す印刷物やディスプレイ等に用いることができる。転写機で塩化ビニルカード上への熱転写を行ったところ、箔切れは良好で密着性も優れたものであった。以上の実施例2～16の加工品の物性を表2に示す。

【0058】比較例1

実施例1における組成物Aの樹脂に代えて同量の樹脂（メタクリル酸－アクリル酸共重合樹脂BR-77、三菱レーヨン社製）を用い、シリコンオイルを使用しない他は組成物Aと同一組成の組成物Fを調製し、該組成物Fを用いて前記と同様にホログラムの複製、回折格子の複製及び転写方式によるホログラム形成を行なった。これら加工品の物性を表2に示す。

【0059】尚、物性の評価法は次の通りである。

剥離性（プレススタンパーからの剥離性）：塗工フィルムを図1（特開昭61-156273号公報）の複製装置で 1000m 連続複製を行い、プレススタンパー上に樹脂の残りがいないかを確認することにより行った。

○・・・残りが無い。

×・・・残りが有る。

【0060】耐薬品性：加工品の硬化表面をメチルエチルケトンをしみ込ませたガーゼで 100 回往復させて擦ったとき、表面に異常がなかったものを良好とし、表面

に異常を生じたものを不良とした。

○・・・良好。

×・・・不良。

【0061】耐熱性：加工品の硬化表面を熱ロールで 200°C に加熱し、3分間保持した後の変色や変形等を見た。異常のなかったものを良好とし、黄変若しくは変形や剥離を生じたものを不良とした。

○・・・良好。

×・・・不良。

【0062】耐擦傷性：#0000のスチールウールで加工品の硬化表面を 10 回擦った時、表面に何の変化もなかったものを良好とし、表面が傷つき、白化したものを不良とした。

○・・・良好。

×・・・不良。

【0063】蒸着適性：ホログラム又は回折格子形成面に、真空蒸着法によりアルミニウム層を蒸着した後、密着性をセロテープ（登録商標）基盤目試験で評価した。

○・・・蒸着性良好。

×・・・蒸着性不良。

【0064】転写箔適性：ホログラム又は回折格子形成面に、真空蒸着法によりアルミニウム層を蒸着した後、更にヒートシール用のアクリル系接着剤（ホットスタンプリング）を塗工して得たものを、転写機を用いてポリ塩化ビニルカード上へ転写し、転写箔の箔切れ性及び密着性を評価した。

○・・・良好。

×・・・不良。

【0065】耐屈曲性：ポリ塩化ビニルカード上へ転写した転写箔にエンボス文字加工をして、エンボス文字に割れ等が生じてないかを確認した。

○・・・変化なし。

×・・・割れがある。

【0066】

【表2】表2：評価結果

	使用 組成物	刺激性	耐薬品 性	耐熱性	耐擦 傷性	蒸着 適性	転写箔 適性	耐屈 曲性
実施例 2	A	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	B	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	C	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5	D	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6	E	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	A	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	B	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9	C	○	○	○	○	○	○	○
実施例 10	D	○	○	○	○	○	○	○
実施例 11	E	○	○	○	○	○	○	○
実施例 12	A	○	○	○	○	○	○	○
実施例 13	B	○	○	○	○	○	○	○
実施例 14	C	○	○	○	○	○	○	○
実施例 15	D	○	○	○	○	○	○	○
実施例 16	E	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	F	○	○	○	○	×	×	×

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、光硬化性樹脂組成物の被膜形成成分として特定のウレタン変性アクリル系樹脂と、親水性モノマーと離型剤を使用することによって、優れた強度、耐熱性、耐擦傷性、耐薬品性、基材に対する密着性を有する被膜が形成可能で、且つ被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追随性をも有する回折格子やレリーフホログラム等を形成することができる。例えば、上記の光硬化性樹脂組成物を光輝性スレッドとして使用する場合、該光輝性スレッドを基紙の一方の面に巻き込む際に必要な水分を、光硬化性樹脂組成物が吸収することにより、製紙工程の際にかかる応力に対応して、光輝性スレッドが伸びることにより、基紙に密着し、屈曲性や伸縮に対する追随性が優れたものが得られる。

【図面の簡単な説明】

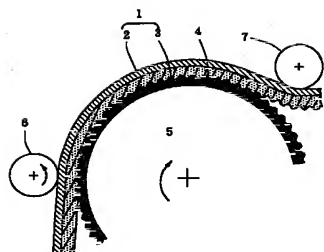
【図1】本発明で使用了凹凸形状の付与方法を説明する図である。

【図2】本発明の偽造防止用紙の一つの実施形態を示す図である。

【符号の説明】

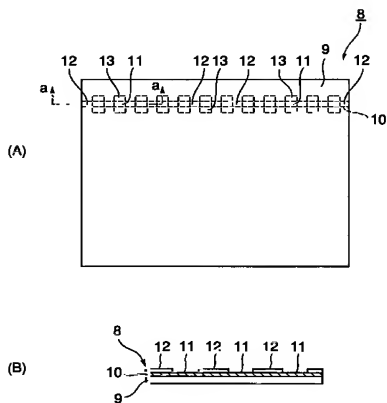
- 1 ホログラム形成用フィルム
- 2 基材フィルム
- 3 硬化性樹脂
- 4 ホログラム原板
- 5 エンボスローラー
- 6 押し出しローラー
- 7 ガイドローラー
- 8 偽造防止用紙
- 9 基紙
- 10 光輝性スレッド
- 11 表出部
- 12 被覆部
- 13 透かし部

【図1】



- 1: ホログラム形成用フィルム
- 2: 基材フィルム
- 3: 硬化性樹脂
- 4: ホログラム原版
- 5: エンボスローラー
- 6: 押し付けローラー
- 7: ガイドローラー

【图2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

C O S F 220/12

220/28

290/12

D 2 1 H 21/42

F I

C O S F 220/12

220/28

290/12

D 2 1 H 21/42

(参考)

(72)発明者 植田 健治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

F ターム(参考) 2H113 AA03 AA06 BA22 BB02 BB22
 CA39 CA40 DA04 DA07 DA28
 DA43 DA44 DA46 DA49 DA57
 DA64 FA04 FA09 FA10 FA28
 FA29 FA36 FA43

4J011 PA69 PA99 PB32 PC02 QA02
 QA03 QA06 QA08 QA15 QA23
 QB03 SA01 SA31 SA34 SA41
 SA63 SA72 SA73 SA83

4J027 AA02 AA08 AC03 AJ02 BA06
 BA08 BA09 BA13 BA14 BA20
 BA25 CC05 CD10

4J100 AJ02R AL03P AL04P AL05P
 AL09Q AL09S AL66Q AM21Q
 BA03Q BA38H BA38Q CA04
 CA05 CA06 CA31 DA01 HA61
 HA62 HC51 JA37

4L055 AG71 AG85 AG86 AH38 AH49
 AJ02 AJ07 AJ10 BD20 BE08
 BE15 BE20 FA12 FA13 FA19
 GA40 GA45